

Diese Durchschnittswerte für »Methylpentosan« hat Mayer ebenfalls in seiner Tabelle angebracht, und er ist somit so verfahren wie Kröber, welcher in seiner Tabelle für die Pentosane nicht nur Araban und Xylan, sondern auch die Durchschnittswerte dieser beiden als »Pentosan« aufgeführt hat.

Weiter haben wir geprüft, ob man beim Untersuchen von Stoffen, welche, wie es bei den Materialien der Natur wohl immer der Fall ist, Methylpentosane neben Pentosanen enthalten, auch bei Gegenwart von Fucosan das von Ellett und Tollens befolgte Verfahren anwenden kann.

Ellett und Tollens trennen bekanntlich das bei Gegenwart von Pentosan und Rhamnosan erhaltene Furfurol- und Methylfurfurol-Phloroglucid oder das sogenannte »gemengte Phloroglucid« mittels Alkohol. Sie wägen zuerst das »gemengte Phloroglucid«, erwärmen und extrahieren es mit Alkohol, wägen das zurückgebliebene, wiedergetrocknete Furfurol-Phloroglucid und erfahren durch die Differenz der beiden Wägungen das Gewicht des Methylfurfurol-Phloroglucids.

Um zu sehen, ob das Verfahren auch bei Fucosan haltenden Stoffen anwendbar ist, hat Mayer Gemenge von Arabinose und Fucose mit Salzsäure von 1.06 spez. Gewicht destilliert, die Destillate mit Phloroglucin gefällt, die »gemengten Phloroglucide« gewogen, mit Alkohol extrahiert usw. und so die Gewichte der beiden Phloroglucide ermittelt.

Die erhaltenen Zahlen sind in einer dritten Tabelle vereinigt, und man sieht, daß die aus den Phlorogluciden berechneten Mengen Arabinose und Fucose bis auf einige Milligramme mit den angewandten übereinstimmen, so daß bis zur Auffindung einer besseren Methode diese Methode der Methylpentosan-Bestimmung den Ansprüchen der Pflanzenanalyse genügen möchte.

333. Frédéric Reverdin:

Über die 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure.

(Eingegangen am 2. Mai 1907.)

In einem früheren Aufsätze über den Methyl ester der Amino- μ -dimethylamino-benzoesäure, den ich gemeinsam mit E. Delétra¹⁾ veröffentlicht habe, haben wir mitgeteilt, daß bei dem Versuche, ein Aminoderivat der p -Dimethylaminobenzoesäure herzustellen, wir vorgezogen hätten, den Methyl ester dieser Säure zu nitrieren und ihn

¹⁾ Diese Berichte **39**, 971 [1906].

hernach zu reduzieren, anstatt diese Operationen an der Säure selbst, deren Nitrierung Schwierigkeiten zu bereiten schien, vorzunehmen.

Infolge dieser Veröffentlichung hat Hr. Steiner, Direktor an der Chemischen Fabrik vormals Sandoz in Basel, die Freundlichkeit gehabt, mich darauf aufmerksam zu machen, daß es ihm schon vor einigen Jahren gelungen sei, die Dimethylaminbenzoesäure direkt zu nitrieren, und daß er eine Mononitrosäure mit einer Ausbeute von 60 % der Theorie gewonnen habe. Er hat mir die erhaltene Substanz zur Verfügung gestellt, deren Studium mich um so mehr interessierte, als es mich die Möglichkeit erblicken ließ, die Struktur der in obenerwähntem Aufsatz beschriebenen Verbindungen zu bestimmen.

Ferner habe ich davon Kenntnis erhalten, daß Noelting und Demant¹⁾ durch direkte Nitrierung der *p*-Dimethylaminbenzoesäure schon eine Mononitrodimethylaminbenzoesäure dargestellt, und daß sie deren Struktur als die einer 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure bestimmt haben.

Endlich hat kürzlich Baudisch in einem Aufsätze bezüglich der Wirkung der salpetrigen Säure auf die *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthylaminbenzoesäuren²⁾ eine Nitrosäure, der er die gleiche Struktur gibt, beschrieben. Er fußt auf der Tatsache, daß diese Säure sich gleichfalls durch Behandlung der Dimethylaminbenzoesäure mit salpetriger Säure bildet, und daß man in diesem Falle, infolge Analogie mit Reaktionen ähnlicher Art, annehmen kann, daß die Nitrogruppe, bezüglich der Dimethylaminogruppe in »ortho«-Stellung eintritt, wenn die »para«-Stellung schon besetzt ist.

Versuche, die ich auf gleichem Gebiete angestellt habe, bestätigen die für die in Frage kommende Mononitrosäure schon festgestellte Struktur, und haben mir Gelegenheit gegeben, einige neue Beobachtungen zu machen.

Die Nitrodimethylaminbenzoesäure ist von Hrn. Steiner mittels verdünnter Salpetersäure allein, andernteils mittels eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure dargestellt worden.

Im ersten Falle löst er 100 g *p*-Dimethylaminbenzoesäure in 300 g 30-prozentiger Salpetersäure. Zuerst bildet sich ein Nitrat, dann beginnt gegen 30° die Nitrierung und macht sich durch die gelbe Färbung, welche die Flüssigkeit annimmt, kenntlich. Um eine heftige Reaktion zu vermeiden, wird das Gefäß abgekühlt. Das Nitroderivat setzt sich in Form eines gelben Niederschlages ab. Nachdem man das Reaktionsprodukt während 2 Stunden bei 30° gehalten hat, wird filtriert und gewaschen. Im Verlaufe der Reaktion bemerkt man eine Kohlensäureentwicklung. Die rohe Säure wird durch Auflösen in Natriumcarbonat und durch Fällung mit einer verdünnten Säure ge-

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1028 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4293 [1906].

reinigt. Hr. Steiner hat bemerkt, daß der im Natriumcarbonat unlösliche Rückstand Dinitro-dimethylanilin enthalte, $C_6H_3[N(CH_3)_2](NO_2)(NO_2)$. 1.2.4, Schmp. 87° . Die Ausbeute an Nitrosäure beträgt in diesem Falle 70 g, also 56 % der Theorie.

Im zweiten Falle löst Hr. Steiner 200 g Dimethylaminobenzoesäure in 1000 g Schwefelsäure von 66° Bé.; dann fügt er zu dieser Lösung nach und nach, indem er die Temperatur zwischen $+5$ und $+10^\circ$ hält, ein Gemisch, bestehend aus 128 g Salpetersäure von 60 % und 400 g Schwefelsäure. Bei 20° tritt schon Kohlensäureentwicklung auf. Man läßt die Lösung während 24 Stunden bei der Temperatur von $5-10^\circ$, dann gießt man sie auf Eis, neutralisiert mit Natriumcarbonat, filtriert und wäscht wie im ersten Falle.

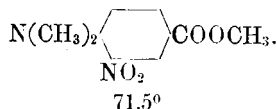
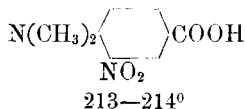
Die Ausbeute betrug 180 g, d. h. 63 % der Theorie.

Hr. Steiner gibt der so erhaltenen Nitrodimethylaminobenzoesäure die Struktur einer 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure, indem er auf der Tatsache fußt, daß sich bei der Nitrierung zugleich mit dieser Säure Dinitrodimethylanilin-1.2.4 bildet, und daß gleichzeitig eine Kohlensäureentwicklung auftritt.


Die Mitteilung von Hrn. Steiner erregte mein Interesse. Ich nahm mir vor zu prüfen, ob der Methylester seiner Säure mit demjenigen, welchen Delétra und ich früher beschrieben hatten, übereinstimmte. Die Nitrodimethylaminobenzoesäure, welche Hr. Steiner mir gütigst zur Verfügung gestellt hat, krystallisiert in Essigsäure in gelben Blättchen, die schon bei weniger als 200° unter Zersetzung schmelzen. Aber nach vollständiger Reinigung durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure und ebenso aus Chloroform und Toluol schmelzen sie bei $213-214^\circ$. Betrachtet man den Schmelzpunkt einer Mischprobe, so findet man, daß diese Säure identisch ist einestheils mit der von Noelting und Demant beschriebenen, andertheils mit der von Baudisch. (N. u. D. $214-215^\circ$; B. $222-223^\circ$.)

Endlich krystallisiert ihr Methylester, den man durch Erhitzen auf dem Wasserbade aus Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure bereitet hat, in schönen Blättchen von Citronenfarbe. Schmp. 71.5° .

Er ist vollkommen identisch mit dem, der früher beschrieben worden ist. Das Nitroderivat von Hrn. Steiner und der Methylester, der in Frage kommt, entsprechen also folgenden Formeln:



Ich behalte mir vor, in einem späteren Aufsätze auf die anderen Derivate (durch Aminierung, Hydroxylierung entstehend) zurückzukommen, von welchen Delétra und ich geglaubt haben, daß sie Methylester seien, die aber nur die entsprechenden Säuren sind.

Außerdem habe ich die Mononitrosäure auf den beiden von Hrn. Steiner angegebenen Wegen bereitet und ebenfalls nach beiden Methoden die Bildung von Dinitrodimethylanilin konstatiert. Bei einem Versuche, den ich mit einer größeren Menge Salpetersäure, als angegeben anstellte, und bei dem sich die Temperatur auf 60—70° erhob, hatte sich außerdem eine Substanz, Schmp. 176—177°, gebildet, welche ich durch den Schmelzpunkt der Mischprobe mit dem Dinitro-monomethylanilin, $\text{CH}_3\text{.NH}$  NO_2 ,

das von Leymann¹⁾ beschrieben worden ist (Schmp. 178°), habe identifizieren können.

0.1374 g Sbst.: 25.2 ccm N (0°, 705 mm). — 0.1106 g Sbst.: 19.8 ccm N (5°, 733 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 21.32. Gef. N 21.22, 21.12.

Bei der Nitrierung mittels Schwefel- und Salpetersäure habe ich aus dem in Natriumcarbonat unlöslichen Rückstand außer Dinitrodimethylanilin ein Produkt, das in Alkohol weniger löslich ist und in citronengelben Nadeln krystallisiert, gefunden; es ist nichts anderes, als das *p*-Mononitro-dimethylanilin, Schmp. 161—162°.

0.0621 g Sbst.: 9.3 ccm N (11°, 712 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 16.86. Gef. N 16.80.

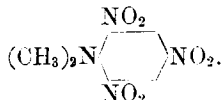
Wenn man den Versuch macht, die Nitrodimethylaminobenzoesäure weiter zu nitrieren, sei es durch Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäure oder durch Salpetersäure beim Vorhandensein von Schwefelsäure, so bilden sich Nitroderivate von Monomethyl- und Dimethylanilin zugleich mit Nitrocarboxylsäuren, die ich noch zu untersuchen beabsichtige.

Wenn man in der Hitze 5.5 g Mononitrodimethylaminobenzoesäure in 50 ccm Eisessig auflöst, erhält man durch Abkühlung eine Emulsion, der man in der Kälte 9 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 zugibt. Die Temperatur des Gemisches steigt auf 40°, während das Reaktionsprodukt sich vollständig auflöst. Man läßt es bis zum folgenden Tage stehen und gießt es dann in kaltes Wasser.

Es hatte sich eine dichte Ölschicht gebildet, welche in heißem Natriumcarbonat aufgenommen wurde. Ein in der Carbonatlösung unlöslicher Teil hat durch Krystallisation aus Alkohol, dann aus Essigsäure ein Produkt, Schmp. 176°, geliefert, das mit dem Dinitro-monomethylanilin von Leymann, von dem ich weiter oben geredet habe, identifiziert worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1234 [1882].

Man konnte ferner aus der Mutterlauge der Krystallisation der obenerwähnten Verbindung ein Produkt erhalten, das nach der Krystallisation aus Benzol in Form von gelben Blättchen, Schmp. 138°, mit dem 2.4.6-Trinitro-dimethylanilin identifiziert wurde:



Der in kohlensaurem Natrium lösliche Teil wurde durch Salzsäure gefällt, dann das erhaltene Produkt, das annähernd 50% der Gesamtmenge ausmachte, aus mit Wasser stark verdünntem Alkohol und dann aus Toluol krystallisiert. Daraus erhielten wir eine kleine Menge in siedendem Toluol unlöslicher Substanz, die bei 179° schmolz, welche aber nicht identifiziert werden konnte; ferner eine Substanz, löslich in siedendem Toluol, welche sich bei der Abkühlung absetzte und bei 164° schmolz.

0.1626 g Sbst.: 28.2 ccm N (6°, 716 mm). — 0.1199 g Sbst.: 0.1618 g CO₂; 0.0268 g H₂O.

Gef. N 19.80, C 36.80, H 2.98.

Nach den verschiedenen Reinigungen und nach der Analyse ist mir eine zu kleine Portion von diesem Produkt übrig geblieben, als daß ich die Möglichkeit gehabt hätte, es genauer zu untersuchen. Ich werde später darauf zurückkommen.

Bei einem anderen, vermutlich unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche, hat sich eine kleine Menge eines Produktes gebildet, das aus Alkohol in kleinen, gelben Krystallen krystallisiert, die bei 240° noch nicht schmelzen und nach einer Stickstoffbestimmung eine Mononitro-monomethylamino-benzoesäure darzustellen scheinen.

0.1094 g Sbst.: 14 ccm N (6°, 716 mm).

C₈H₉O₄N₂. Ber. N 14.30. Gef. N 14.68.

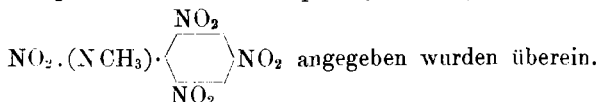
Noelting und Demant haben eine Nitromonomethylaminobenzoesäure beschrieben, Schmp. 288°, mit welcher dieses Produkt wahrscheinlich identisch ist.

Wenn man in der Kälte 5.5 g Nitrodimethylaminobenzoesäure in 25 ccm kalter, konzentrierter Schwefelsäure auflöst und bei der Temperatur von +5° bis +10° 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 hinzugibt, dann einen Augenblick bis 45° erhitzt, abkühlt und bis zum folgenden Tage stehen läßt, erhält man, nachdem man es in kaltes Wasser gegossen hat, ein Produkt, von welchem ein Teil ebenfalls in heißem Natriumcarbonat unlöslich ist.

Dieser Rückstand, der ungefähr 50% des gesamten Produkts ausmacht, besteht nach der Krystallisation aus Alkohol aus schönen, gelben Krystallen. Er schmilzt bei 129°, wird durch verdünnte Na-

tronlange rot gefärbt und entwickelt, bei Erhitzen mit derselben oder mit Natriumcarbonatlösung einen starken Geruch nach Methylamin.

Diese Eigenschaften stimmten mit denen, die von P. van Romburgh¹⁾ für ein Trinitrophenyl-methylnitramin von der Formel



Dank der Freundlichkeit des Hrn. Prof. P. van Romburgh, der die Güte gehabt hat, mir ein Muster seines Derivates zu übergeben, habe ich die erhaltene Verbindung mit dem fraglichen Produkt durch den Schmelzpunkt des Gemisches identifizieren können. Der durch diesen Autor angegebene Schmelzpunkt war 127°, während ich an meinem geeichten Thermometer 129° ablas.

0.1356 g Sbst.: 27.9 ccm N (1°, 725 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_5$. Ber. N 24.39. Gef. N 24.31.

Der in Natriumcarbonatlösung lösliche Teil wurde nach Fällung durch Salzsäure verschiedenemale mit verdünnter Essigsäure und Alkohol auskrystallisiert. Man gewann daraus Mononitro-dimethylamino-benzoesäure, die keine Veränderung erlitten hatte; ferner ein Produkt vom Schmp. 192°, das in Alkohol löslicher ist. Nachdem dieses letztere durch Vermittlung seines Bariumsalzes, das durch Salzsäure zersetzt wurde, gereinigt war, erscheint es nach der Krystallisation in Form von schönen gelben Blättchen vom Schmp. 193°. Es bildet Barium- und Natriumsalze, und durch heißen Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure liefert es einen Methyl-ester, der in gelben Blättchen vom Schmp. 122—123° krystallisiert.

Eine Stickstoffbestimmung wurde mit dem Produkt, das bei 192° schmolz, gemacht und zeigte, daß es noch nicht völlig rein war, während die Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff mit der Verbindung vom Schmp. 193°, die durch das Bariumsalz gereinigt worden war, ausgeführt wurden.

Obgleich die Stickstoffbestimmung zu wünschen übrig läßt, ist es trotzdem wahrscheinlich, daß das fragliche Derivat, das ich mir genauer zu untersuchen vorbehalte, eine Trinitro-dimethylamino-benzoesäure ist.

0.1195 g Sbst. (Schmp. 192°): 18.5 ccm N (5°, 716 mm). — 0.1171 g Sbst. (Schmp. 193°): 0.1524 g CO_2 , 0.0270 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. C 36.00, H 2.66, N 18.66.

Gef. » 35.44, » 2.56, » 17.84.

¹⁾ Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas **2**, 108 [1883] und **8**, 215 [1889]. Siehe noch Mertens, diese Berichte **10**, 1995 [1877].

Ich behalte mir vor, auf diejenigen Produkte, die ich bei Gelegenheit dieser Untersuchungen erhalten habe und deren Studium noch unvollständig ist, zurückzukommen und zu untersuchen, wie der Methyl ester der Nitrodimethylaminobenzoesäure, den ich früher zusammen mit Delétra bereitet habe, sich bei weiterer Nitrierung verhält.

Genf, Universitätslaboratorium, 30. April 1907.

334. Irma Goldberg und Marie Nimerovsky: Über Triphenylamin und Triphenylamin-carbonsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

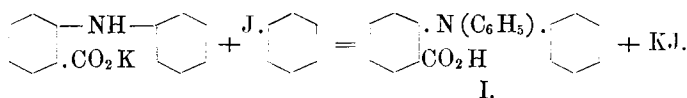
(Eingegangen am 7. Mai 1907.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Irma Goldberg mitgeteilt, daß Anthranilsäure sich vorzüglich phenylieren läßt, wenn man sie mit Brombenzol in Gegenwart von geringen Mengen Naturkupfer erhitzt. Die Reaktion verläuft glatt und quantitativ und bietet somit eine einfache Methode zur Darstellung von Phenylanthranilsäure und deren Derivate.

Wir versuchten nun, ob es nicht möglich wäre, auf dieselbe Weise die so erhaltene Phenyl-anthranilsäure weiter zu phenylieren; aber trotz zahlreicher Versuche gelang es uns nicht, das Imidwasserstoffatom durch die Phenylgruppe zu ersetzen.

Als wir jedoch statt Brombenzol das Jodbenzol auf die Phenylanthranilsäure einwirken ließen, fanden wir, daß das Imidwasserstoffatom äußerst leicht in Reaktion tritt und die Phenylierung auch in diesem Falle sehr glatt erfolgt.

So erhält man z. B. nach zweistündigem Erhitzen von Phenylanthranilsäure, Jodbenzol und etwas Kupfer die Diphenylanthranilsäure oder Triphenylamin-*o*-carbonsäure:



Diese Reaktion ist eine allgemeine und kann mit den verschiedensten Derivaten der beiden Komponenten — Phenylanthranilsäure und Jodbenzol — ausgeführt werden.

Die so erhaltene Triphenylamin-*o*-carbonsäure bietet insofern ein gewisses Interesse, da sie beim Behandeln mit konzentrierter

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1691 [1906].